

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-188392

(43)Date of publication of application : 19.11.1982

(51)Int.Cl.

B41M 5/18
// B41J 3/20

(21)Application number : 56-073579

(71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 18.05.1981

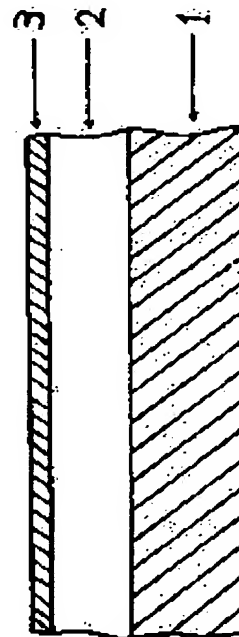
(72)Inventor : OKUNO RYOZO
KUBOTA NOBUHIRO
TANAKA KENICHI
SUZUKI HIDETARO
YOSHIDA MITSUHIRO

(54) HEAT SENSITIVE RECORDING MEDIUM IMPROVED FOR PRESERVATION QUALITY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the preservation quality of a heat sensitive recording medium by forming a surface layer containing a resin and a hardening agent on a heat sensitive coloring layer.

CONSTITUTION: A surface layer 3 which contains a resin such as a vinyl acetate or isobutylene mainly including casein, maleic anhydride copolymer, and a hardening agent of polyamine series such as polyethyleneimide, or glycidyl series is formed on a heat sensitive coloring layer 1 formed on a support 1 such as wood free paper, art paper or the like. The surface layer mainly contains a resin and a hardening agent together with a pigment, an aggregate, etc. The contents of the resin and the agent are preferably more than 40% of the total contents of the surface layer at the viewpoint of preservation quality, and the content of the agent is preferably more than 5% of the resin content. The preservation stability against a plasticizer and an immersing agent is increased due to the surface layer, and water repellency, oil resistance, acid resistance can also be remarkably improved.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—188392

① Int. Cl.³

B 41 M 5/18

// B 41 J 3/20

識別記号

1 0 1

1 0 1

庁内整理番号

6906—2H

8004—2C

③ 公開 昭和57年(1982)11月19日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 保存性を改良した感熱記録体

① 特 願 昭56—73579

② 出 願 昭56(1981)5月18日

⑦ 発 明 者 奥野良蔵

静岡市用宗巴町3番1号株式会

社巴川製紙所技術研究所内

⑧ 発 明 者 久保田展弘

静岡市用宗巴町3番1号株式会

社巴川製紙所技術研究所内

⑨ 発 明 者 田中賢一

⑦ 発 明 者 鈴木日出太郎

静岡市用宗巴町3番1号株式会

社巴川製紙所技術研究所内

⑧ 発 明 者 吉田光宏

静岡市用宗巴町3番1号株式会

社巴川製紙所技術研究所内

⑩ 出 願 人 株式会社巴川製紙所
東京都中央区京橋一丁目5番15号

明 細 書

1. 発明の名称

保存性を改良した感熱記録体

2. 特許請求の範囲

- (1) 支持体上に設けられた感熱発色層の上に、樹脂および硬化剤を含む表面層を設けたことを特徴とする感熱記録体。
- (2) 表面層が樹脂および硬化剤と顔料および／又は滑剤を含む第1項記載の感熱記録体。
- (3) 表面層中の樹脂と硬化剤の量が表面層成分の40重量%以上である第1項記載の感熱記録体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は感熱発色層の上に表面層を設けて保存性を改良した感熱記録体に関する。

従来、感熱記録体は紙あるいはプラスチックフィルムなどの支持体上に、クリスタルバイオレットラクトンなどの染料ロイコ体とフェノール性化合物の如き有機物を結着剤などと共に塗布した構造からなるものが公知である。(米国特許第2712507号、同第2730457号、特公昭45-14039号など。)

この種の感熱記録体は、ポリ塩化ビニル製のプラスチックに接触すると、発色部が消えてしまったり、未発色部が発色しなくなったりする。たとえばこの種の感熱記録体の上にプラスチック消しゴムを置いておくと数時間で発色部が消えてしまう。また、この種の感熱記録層を有する感熱記録型の切符等を革サイフ等に入れておくと発色部がうすくなってくる。これらの現象はプラスチックに含まれている可塑剤や皮革製品のなめし時に使用される浸透剤が、発色剤である染料ロイコ体あるいは顔料のフェノール性化合物を溶かすか、あるいはこれらと反応するため発色部が消えたり、未発色部が発色しなくなるものと思われる。

可塑剤の場合にはとくにフェノール性化合物

が可塑剤にとけやすく、そのために上述のような不都合が生ずる。浸透剤の場合にはとくに浸透剤とフェノール性化合物が反応してしまうために不都合が生ずると推定される。

本発明はこれらの欠点を改良したもので、図に示す如く支持体1の上に設けられた感熱発色層2の上に樹脂および硬化剤を含む表面層3を設けた感熱記録体である。この表面層を設けたことにより可塑剤や浸透剤に対する保存安定性が増すと共に耐水性、耐油性、耐酸性などの特性も著しく向上した。

例えば、感熱記録層の上にプラスチック消しゴムを置いて放置した場合、従来の表面層のない感熱記録体では1~2時間で発色部が消えてしまうのに対して本発明の感熱記録体では24時間以上でもほとんど消えない。尚、硬化剤を含まない表面層を設けた感熱記録体の場合は1~2時間ではほとんど消えないが、24時間ではかなり消えてくる。

βラクトム等のラクトム系染料、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-オクロロアニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン等のフルオラン系染料、N-ハロフェニルロイコオ-ラミン、N-2,4,6-トリクロロフェニルロイコオ-ラミン等のオ-ラミン系染料、ベンゾ-β-ナフトスピロピラン等のスピロピラン系染料が挙げられる。ロイコ染料を熱時発色させる顔色剤としては、ビスフェノールA、ビスフェノールC等のフェノール性化合物や、その他有機酸もしくは、その塩などが使用できる。結着剤としては主として水溶性の高分子が用いられ、例えばポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、でんぷん、ステレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、またステレン-ブタジエン-ラバー等も用いられる。その他必要に応じて白色顔

本発明における感熱記録体は、保存を必要とする記録分野への応用が期待でき、例えば現在使用されているような感熱記録型の切符に用いた場合、保存しておいても印字が消えない利点から回数券や定期券などに使用できる。また、耐水性、耐油性も向上することから、食品類、ビン類などのラベルにも応用することができる。さらに表面層を設けたことにより記録時のカスが全くなくなるので、一般の感熱記録型のプリンターやファクシミリに用いても利点がある。

次に、本発明において用いられる材料について説明する。

支持体としては、上質紙、中質紙、アート紙、コート紙、板紙、薄葉紙、などの紙類やセロファン、プラスチックフィルム、金属箔などのシートが全て使用できる。

感熱発色層に用いる材料としては、無色あるいは淡色のロイコ染料としてクリスタルバイオレットラクト等のラクトン系染料、ローダミン

料、ワックス類、分散剤、消泡剤等を用いてもよい。

次に、感熱発色層の上に表面層を形成する表面層に用いる材料としては、樹脂と硬化剤を主成分として顔料、滑剤等を用いる。

樹脂としては、カゼインを主成分としてポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルアルコール、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル共重合体、変性ポリアクリルアミド等から選ばれた樹脂の少なくとも1種以上を用いる。

硬化剤としては、ポリエチレンイミン等のポリアミン系、グリオキサール、ジアルデヒドでんぷん等のジアルデヒド系、グリセリンジグリシジルエーテル等のジグリシジル系硬化剤を用いる。

顔料としてはクレ-タルク、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、微細シリカ等を用いる。

ことができる。

滑剤としては、ステアリン酸、パルミチン酸等の脂肪酸、あるいはその金属塩、ステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、などを用いることができる。

樹脂と硬化剤の成分量は表面層全成分の40重量%以上が必要であり、これ以下であると保存性に対する効果が少ない。好ましくは50%以上が良い。硬化剤を使用する場合は、使用しない場合に比べて保存性に対する効果が大きく、したがって樹脂の量が硬化剤なしの場合よりも少ない範囲から効果が発揮される。

硬化剤の成分量は樹脂成分の5重量%以上が必要であり、好ましくは10重量%以上が良い。5重量%未満では保存性の改良に対する効果が少ない。

顔料や滑剤は、熱記録ヘッドとのステイキングや、カスの発生を防止して記録特性を向上さ

せる。

次に本発明を実施例によつて説明する。

<実施例1>

炭酸カルシウム10重量部とメチルセルロース0.1%水溶液20重量部をペイントコンディショナーにて90分分散した後カゼインのアンモニウム溶液(5%水溶液)200重量部、ポリ酢酸ビニルエマルジョン(50%)10重量部、グリセリンジグリシジルエーテル2重量部とを混合した塗料を、ビスフェノールAを用いた一般の感熱紙(例えば巴川製紙所製感熱記録紙LFB-04)の上に乾燥後の塗布量が4g/m²となるよう塗布して表面層を形成した。

<実施例2>

実施例1で使用した炭酸カルシウムの分散液10重量部、ステアリン酸亜鉛5重量部とドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ(1%水溶液)20重量部をボールミルに入れて48時間粉砕した分散液10重量部、カゼインのアンモニウ

ム溶液(5%水溶液)200重量部、ポリウレタンエマルジョン(50%)10重量部、グリセリンジグリシジルエーテル3重量部とを混合した塗料を実施例1と同じ感熱紙上に4g/m²塗布した。

<比較例1>

一般の感熱記録紙(例えば巴川製紙社製LFB-04など)

<比較例2>

<実施例1>で用いた表面層塗料から硬化剤、グリセリンジグリシジルエーテルを除いた塗料をLFB-04上に4g/m²塗工したもの。

上記の実施例及び比較例の感熱記録体を感熱記録装置(バナフアックス7000)で発色記録し、発色部の上にプラスチック消しゴムをのせ、500gの圧力を加えて24時間放置して消色テストを行なった。この時の発色記録濃度と消色テスト後の濃度を下表に示す。(濃度測定はマクベスRO-100R型を使用)

表

	記録濃度	消色テスト後の濃度
実施例 1.	0.88	0.88
" 2	0.88	0.86
比較例 1	0.95	0.10
"	0.90	0.42

上表の消色テスト後の濃度を比較すれば明らかな如く、本発明の実施例1~2は比較例1~2に比し著しくテスト後の濃度が向上していることが認められる。

4. 図面の簡単な説明

図は本発明の感熱記録体の断面図である。
1……支持体、2……感熱発色層
3……表面層。

特許出願人

株式会社 巴川製紙所

